

تأثیر عملیات حرارتی، نورد گرم و آندایزینگ بر رفتار خوردگی آلیاژ زیست سازگار منیزیم حاوی روی، کلسیم و عناصر نادر خاکی

میلاذ جوهری، سید هادی طبائیان، شهاب‌الدین سعیدی

دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۹/۰۶ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۶/۱۲)

چکیده

در این پژوهش اثر عملیات حرارتی همگن‌سازی و عملیات مکانیکی نورد گرم بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ پایه منیزیم سازگار با محیط بدن حاوی روی، کلسیم و عناصر نادرخاکی، مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه به منظور بهبود خواص خوردگی، فرایند آندایزینگ با استفاده از روش HAE، در ۳ چگالی جریان و ۲ زمان مختلف روی هریک از نمونه‌ها انجام شد و لایه‌ی اکسیدی حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش خوردگی در محلول PBS، در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و به روش غوطه‌وری انجام گرفت و کاهش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد که عملیات حرارتی همگن‌سازی سبب یکنواخت شدن ساختار و بزرگ شدن اندازه دانه شده و تأثیر مطلوبی بر مقاومت به خوردگی آلیاژ داشته و باعث کاهش ۲۰ درصدی نرخ خوردگی شده است. فرایند نورد داغ انجام شده نیز سبب افزایش اندازه دانه و همچنین کاهش ۹ درصدی نرخ خوردگی شده است. همچنین فرایند آندایزینگ به طور کلی تأثیر مطلوبی بر خواص خوردگی نمونه‌ها داشته و در بهترین شرایط مشاهده شده، کاهش ۸۰ درصدی در نرخ خوردگی را همراه داشته است. تأثیر زمان و چگالی جریان اعمالی فرایند آندایزینگ نیز مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصل برای هریک از نمونه‌ها تأثیر متفاوتی را نشان داده‌اند.

واژه های کلیدی: زیست سازگار، خوردگی، آندایزینگ، منیزیم، روش HAE

The Effect of Heat-Treatment, Hot-Rolling and Anodizing on Corrosion Behavior of Biocompatible Magnesium Alloy Containing Zinc, Calcium and Rare Earth Elements

Milad Johari, Sayed Hadi Tabaian, Shahaboddin Saeedi

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran polytechnic)

(Received 27 November 2018, accepted 3 September 2019)

Abstract

In this paper, the effects of anodizing, solution heat-treatment and hot-rolling on microstructure and corrosion behavior of a biocompatible magnesium alloy containing Zn, Ca, and rare earth elements (REEs) were investigated. The anodizing process using HAE method in 3 various current densities and 2 different times was performed on each of the specimens. The corrosion resistance of samples was evaluated by immersion test in PBS solution at 37 ° C. The resulting oxide film were studied by scanning electron microscopy and the weight loss of the specimens was measured after eliminating the oxide residues. The results showed that a uniform structure with increased grain size is made by solution heat-treatment. This treatment had a favorable effect on the corrosion resistance of the alloy and reduced the corrosion rate by 20%. The hot-rolling process likewise increased grain size and reduced the corrosion rate by 9%. Also, the anodizing process generally had a favorable effect on the corrosion properties of the specimens and in the best condition, caused 80% reduction in the corrosion rate. The effect of time and applied current density of the anodizing process was also studied. Results showed different effects for each of samples.

Keywords: Biocompatible, corrosion, anodizing, magnesium, HAE method.

E-mail of Corresponding author: milad.johari@ut.ac.ir.

مقدمه

پرکاربردترین روش‌های آندایزینگ برای آلیاژهای منیزیم، تکنیک‌های HAE و DOW17 هستند که هر دو فیلم‌های رنگی سرامیکی ایجاد می‌کنند [۱۳]. از جمله ویژگی‌های فیلم اکسیدی حاصل می‌توان به سختی، مقاومت الکتریکی، مقاومت به سایش و نیز فراهم آوردن بستر مناسب نسبت به فلز بدون پوشش به منظور چسبندگی آستر و رنگ، اشاره نمود. جهت استفاده در محیط‌های زیست-پزشکی پوشش مورد استفاده باید خصوصیات ویژه ای داشته باشد. پوشش باید ضخیم، مستحکم و غیرسمی باشد. با انتخاب دقیق الکترولیت، بوسیله فرایند آندایزینگ می‌توان به این شرایط دست یافت [۱۳ و ۱۴].

وو [۱۳] تاثیر فرایند آندایزینگ را بر آلیاژ AZ31 منیزیم در محلول قلیایی بورات مورد بررسی قرار داد و مشاهده کرد که فیلم اکسیدی سفید رنگ ایجاد شده مقاومت به خوردگی بالایی داشته و مقدار آن و همچنین مورفولوژی فیلم‌های اکسیدی حاصل عمدتاً وابسته به ولتاژ، زمان و مواد افزودنی آندایزینگ است. همچنین میزوتانی [۱۵] و همکارانش، تاثیر ولتاژ اعمالی حین انجام فرایند را روی آلیاژهای AZ31، AZ91 و منیزیم خالص در محلول قلیایی NaOH مورد بررسی قرار داده و مشاهده کرد که در صورت اعمال ولتاژ بهینه یک لایه از جنس هیدروکسید منیزیم روی آلیاژ تشکیل می‌شود که مقاومت به خوردگی بالایی دارد.

انجام عملیات حرارتی و عملیات نورد سبب تغییر در اندازه دانه آلیاژ می‌شود. اونگ [۱۶] تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی آلیاژ AZ31B را مورد مطالعه قرار داد و مشاهده کرد که خوردگی مرزدانه‌ای مکانیزم غالب خوردگی برای این آلیاژ در محیط NaCl ۳.۵ درصد می‌باشد و مقاومت به خوردگی ریزساختار ناخالص می‌تواند با افزایش میانگین اندازه دانه از ۳۵ به ۶۵ میکرومتر افزایش یابد.

در این مقاله، در ابتدا به بررسی تأثیر عملیات حرارتی

فلز منیزیم به علت خواص منحصر بفرد خود، مانند زیست تخریب‌پذیری و غیرسمی بودن برای بدن و خواص فیزیکی و مکانیکی نزدیک آن به استخوان، می‌تواند به عنوان ایمپلنت استخوانی زیست تخریب‌پذیر در محیط بدن مورد استفاده قرار گیرد [۱ و ۲]. عدم نیاز به جراحی ثانویه و تنش داخلی کم‌تر به علت نزدیکی خواص مکانیکی و فیزیکی آن به استخوان طبیعی از مزیت‌های این ایمپلنت‌ها نسبت به ایمپلنت‌های فولادی و پایه تیتانیوم می‌باشد که باعث بهبود فرایند استخوان‌سازی در طول دوره‌ی درمان می‌شود [۳]. علاوه بر این موارد منیزیم یک عنصر مهم برای متابولیسم آنزیم‌ها و سلول‌ها است و می‌تواند رشد استخوان‌های طبیعی را تسریع کند [۲ و ۴].

نقطه ضعف اصلی این فلز، مقاومت به خوردگی فوق العاده ضعیف آن است که باعث افت خواص مکانیکی و فیزیکی آن و در نتیجه غیرقابل استفاده شدن آن در طول مدت درمان می‌شود [۵ و ۶]. بنابراین کاهش سرعت خوردگی و بهبود خواص آن از ملزومات استفاده از این آلیاژها می‌باشد. بهبود خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم می‌تواند از طریق آلیاژسازی [۷ و ۸]، استفاده از کامپوزیت‌ها [۹] و یا عملیات سطحی انجام گیرد. عناصر آلیاژی روی، کلسیم و عناصر نادر خاکی، تاثیرات خوبی در بهبود خواص خوردگی منیزیم دارند. همچنین استفاده از این عناصر در محدوده غلظت مشخص خود، هیچ اثر مخربی برای بدن انسان نداشته و سمیتی ایجاد نمی‌کنند [۱۰ و ۱۱ و ۱۲].

آندایزینگ یکی از عملیات سطحی است که با ایجاد یک فیلم اکسیدی ضخیم و مقاوم، مقاومت به خوردگی آلیاژ را بهبود می‌بخشد [۱۳] و به طور کلی به دو صورت آندایز تحت جریان ثابت و تحت ولتاژ ثابت انجام می‌گیرد. امروزه، روش‌های مختلفی برای فرایند آندایز منیزیم مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به روش‌های HAE، DOW17، AHC MAGOXID-COAT اشاره کرد [۱۴]. از جمله

در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد و بلافاصله تحت یک مرحله نورد با میزان کاهش ضخامت ۱۰٪ قرار گرفت.

عملیات حرارتی همگن سازی

عملیات حرارتی همگن‌سازی به منظور انحلال رسوبات و فازهای ثانویه، در کوره‌ی تونلی اتمسفر کنترل در دمای ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶ ساعت و تحت گاز آرگون برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها انجام شد. همچنین سرد کردن نمونه‌ها در هوا تا دمای اتاق صورت گرفت.

مشاهدات میکروسکوپی

سطح نمونه‌ها به وسیله‌ی سنباده‌ی ۸۰ تا ۳۰۰۰ سمباده‌زنی شد و سپس عملیات پولیش توسط خمیر الماسه و نم‌پولیش انجام شد. نمونه‌ها در محلول نایتال ۱۰٪ اچ شده و توسط میکروسکوپ نوری ریزساختار آن مورد مشاهده قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی و مشاهده فیلم اکسیدی حاصل از فرایند آندایزینگ، نمونه‌ها بعد از انجام این فرایند، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips xL30 مورد مشاهده و بررسی قرار گرفتند.

فرایند آندایزینگ

از هر یک از نمونه‌های بدون عملیات، نورد شده و عملیات حرارتی شده ۶ نمونه آماده شد. روی هر یک از ۱۸ نمونه، عملیات سنباده‌زنی از شماره ۲۲۰ تا ۱۵۰۰، به منظور از بین رفتن عیوب سطحی و صیقلی شدن سطح صورت گرفت. همچنین عملیات چربی‌گیری در محلول استون توسط دستگاه التراسونیک، به منظور از بین رفتن چربی و دیگر آلودگی‌های سطح انجام شد. فرایند آندایزینگ با جریان ثابت و به‌وسیله‌ی رکتیفایر ساخت شرکت GW instek، در محلول HAE که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۲ آمده است انجام شد. این فرایند در ۳ چگالی جریان ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع و دو زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای محیط انجام گرفت. همچنین برای یکنواختی الکترولیت از همزن مغناطیسی در طول انجام فرایند

همگن‌سازی و نورد داغ بر رفتار خوردگی آلیاژ مورد استفاده پرداخته شده‌است و سپس با انجام فرایند آندایزینگ از روش HAE بر روی هر یک از نمونه‌ها، تغییرات رفتار خوردگی آن‌ها و فیلم اکسیدی ایجاد شده، مورد مطالعه قرار گرفته‌است.

مواد و روش آزمایش‌ها

آماده سازی نمونه

آلیاژ مورد استفاده در این پژوهش، یک آلیاژ جدید پایه منیزیم ریخته‌شده در قالب فولادی حاوی عناصر سازگار با محیط بدن انسان است. جدول ۱ ترکیب شیمیایی این آلیاژ را نشان می‌دهد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده (درصد وزنی)

Mg	Mn	Fe	Al	Pr
۹۶/۰۳۱	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۲۳	۰/۱۲
Nd	Ce	La	Ca	Zn
۰/۲۷	۰/۶۷	۰/۴	۰/۳۲	۱/۹۵

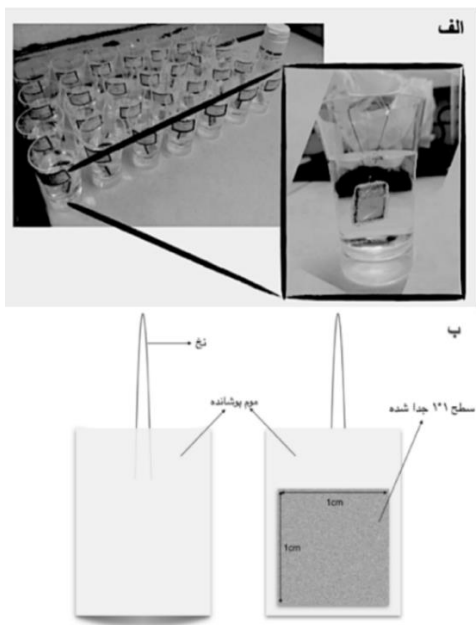
به منظور انجام مراحل بعدی، نمونه‌هایی با ابعاد ۳×۱۵×۸۰ میلی‌متر تهیه شد و سپس فرایند نورد و عملیات حرارتی همگن‌سازی مطابق شرایطی که در ادامه ذکر خواهد شد، روی نمونه‌ها انجام گرفت.

بعد از انجام فرایندهای ذکر شده، برای انجام فرایند آندایزینگ، نمونه‌های کوچک‌تر با ابعاد ۳×۱۵×۱۱ میلی‌متر تهیه شدند. در ادامه، نمونه‌های بدون هیچگونه عملیات، با A، نمونه‌هایی که تحت عملیات نورد داغ قرار گرفته‌اند با R و نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی همگن‌سازی قرار گرفته‌اند با H مشخص شدند.

نورد داغ

با توجه به ترد و شکننده بودن ساختار اکثر آلیاژهای منیزیم در دمای اتاق، نورد این فلز در دماهای پایین امکان پذیر نیست [۱۷]. به منظور نورد نمونه، ابتدا نمونه به مدت ۱۰ دقیقه (با توجه به ضخامت کم نمونه‌ها) در کوره‌ی مافلی

نشان می‌دهد. برای تماس بهتر سطح نمونه‌ها با محلول، آن‌ها توسط نخ متصل به پوشش پستی در محلول معلق شدند. همچنین به منظور جلوگیری از تبخیر محلول در طول مدت زمان آزمایش، از ظروف در بسته استفاده شد.



شکل ۱. سامانه اجرایی برای انجام تست خوردگی غوطه‌وری.

پس از انجام آزمایش غوطه‌وری نمونه‌ها خشک شدند و محصولات خوردگی توسط کاغذ سمباده ۳۰۰۰ با دقت از سطح جدا شده و همچنین برای خارج کردن محصولات درون حفره‌ها از اسید کرومیک با غلظت ۱۸۰ g/L استفاده شد [۲۲]. سپس نمونه‌ها با دقت ۰.۰۰۰۱ g وزن شدند. نرخ خوردگی هر یک از نمونه‌ها توسط فرمول ۱ محاسبه شد.

$$\text{C. R.} = \frac{87.6 W}{A t D} \quad \text{فرمول ۱}$$

در این فرمول C.R. سرعت خوردگی بر حسب mm/year، W کاهش وزن نمونه طی مدت زمان آزمون غوطه‌وری بر حسب mg، A سطح در تماس با محلول بر حسب cm²، D چگالی فلز بر حسب g/cm³ و t زمان غوطه‌وری بر حسب ساعت (h) می‌باشد.

آندایزینگ استفاده شد. از فولاد زنگ‌نزن نیز به عنوان کاتد عملیات استفاده شد.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی محلول الکترولیت [۱۸]

pH	Na ₃ PO ₄	Al(OH) ₃	KMnO ₄	KF	KOH	ترکیب
۱۳.۹	۳۴	۳۴	۲۰	۳۴	۱۶۵	غلظت (g/L)

به منظور مشخص نمودن هر یک از نمونه‌های آندایز شده، از دو عدد در کنار حرف مربوط به نمونه استفاده شده است. عدد اول مربوط به چگالی جریان اعمالی و عدد دوم مربوط به مدت زمان انجام فرایند آندایزینگ می‌باشد. به عنوان مثال، نمونه R-30-40، نشان‌دهنده‌ی نمونه نورد شده و آندایز شده تحت چگالی جریان ۴۰ mA/cm² و به مدت زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد.

آزمایش خوردگی

به دلیل اکسید شدن سریع فلز منیزیم و آلیاژهای آن، تست پلاریزاسیون برای این فلز از اعتبار کم تری برخوردار است و به همین علت در این پژوهش از آزمایش غوطه‌وری استفاده شده است [۱۹ و ۲۰].

آزمایش غوطه‌وری در محلول PBS ساخت شرکت Medicago که ترکیب آن در جدول ۳ آمده است و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۸۴ ساعت معادل ۱۶ روز انجام شد.

جدول ۳. اجزاء محلول PBS

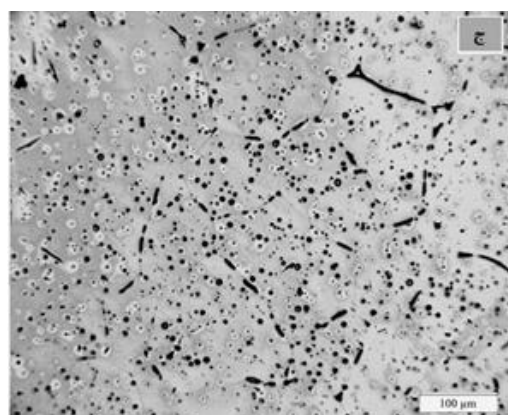
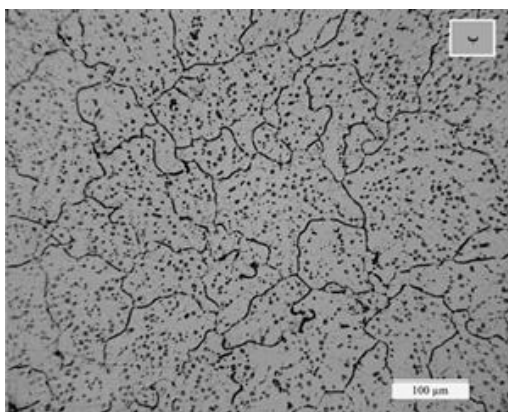
اجزاء	KH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	KCl	NaCl
غلظت (M)	۰.۰۱	۰/۰۰۲۷	۰/۱۴

نسبت حجم محلول PBS به سطح نمونه، با توجه به استانداردهای ASTM G31-72 [۲۱]، برابر ۳۰ ml/cm² در نظر گرفته شد. شکل ۱ سامانه اجرایی برای انجام آزمایش غوطه‌وری را نشان می‌دهد. شکل الف تصویر واقعی و شکل ب تصویر شماتیک نمونه‌های آماده شده را

نتایج و بحث

بررسی ریزساختاری

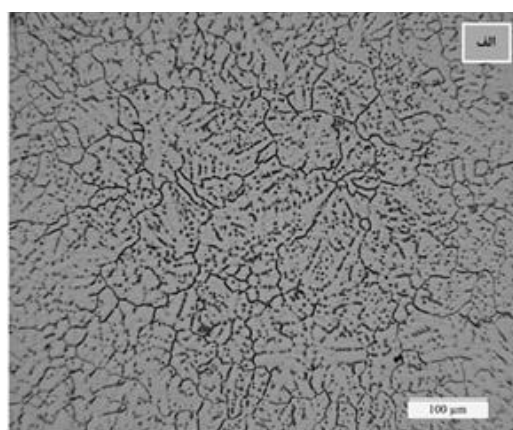
تصویر میکروسکوپی ۳ نمونه A، R و H (قبل از آندایز) در شکل نشان داده شده است. با مقایسه شکل الف و ب، مشاهده می‌شود که در اثر انجام فرایند نورد، اندازه دانه مقداری بزرگتر شده است که عامل این اتفاق می‌تواند دمای بالای نورد و وارد شدن نمونه به دماهای بالاتر از دمای تبلور مجدد ($0.7T_m$)، یعنی دمای رشد دانه، باشد. با مقایسه شکل الف و ج و بررسی تأثیر عملیات حرارتی همگن‌سازی، مشاهده می‌شود که در اثر انجام این فرایند، اندازه دانه‌ها به شدت رشد کرده است و همچنین باعث حل شدن برخی از فازهای ثانویه در زمینه ریزساختار شده است اما برخی دیگر از فازهای ثانویه به صورت دانه‌هایی در سطح قطعه رسوب کرده‌اند و باعث نازک شدن مرز دانه‌ها شده‌اند، در واقع فاز ثانویه موجود در مرز دانه حل شده و در عوض آخال‌های داخلی درشت‌تر شده‌اند. این اتفاق نشان می‌دهد که همگن‌سازی به طور کامل انجام نگرفته است که می‌تواند به دلیل مقدار بالای عناصر نادر خاکی موجود در آلیاژ باشد.

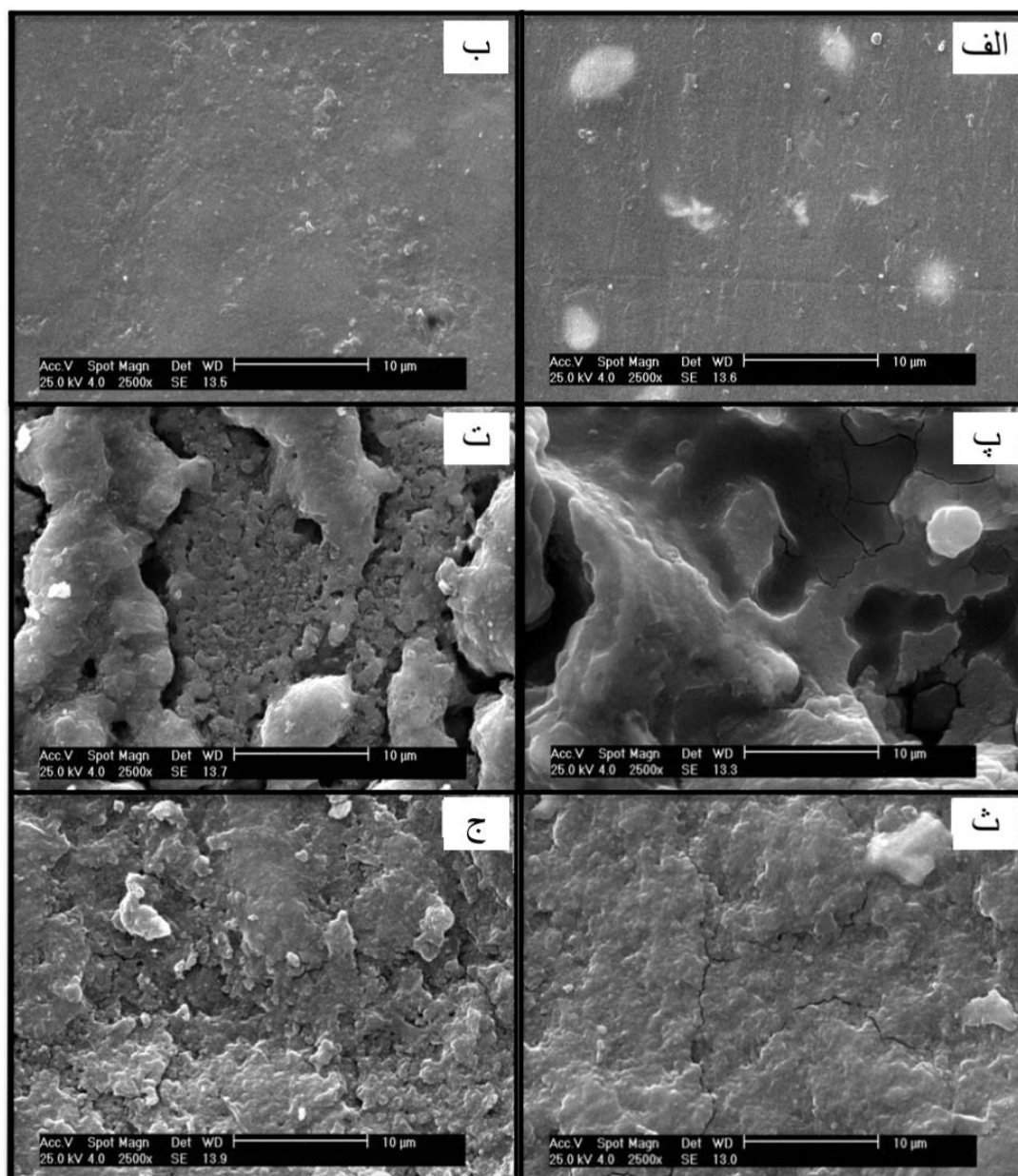


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی نوری از ریزساختار الف) نمونه خام A
ب) نمونه نورد شده R ج) نمونه همگن شده H

به منظور بررسی لایه‌ی تشکیل شده در فرایند آندایزینگ و بررسی تأثیر زمان و جریان اعمالی در این فرایند و همچنین تأثیر عملیات حرارتی و نورد بر کیفیت و شکل لایه‌ی حاصل، ۶ نمونه از بین نمونه‌ها برای بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی انتخاب شده و تصاویر آن‌ها در شکل آورده شده است. ۶ نمونه‌ی انتخاب شده به شرح زیر می‌باشند:

- نمونه A 30-30، A 40-30 و A 50-30 به منظور بررسی تأثیر چگالی جریان.
- نمونه A 50-30 و A 50-60 به منظور بررسی تأثیر زمان.
- نمونه A 40-30، R 40-30 و H 40-30 به منظور بررسی تأثیر عملیات انجام شده قبل از آندایزینگ روی نمونه‌ها (نورد داغ و عملیات حرارتی)





شکل ۳. تصویر SEM نمونه‌ی الف (A 30-30، ب) (A 40-30، پ) (A 50-30، ت) (A 50-60، ث) (R 40-30 ج) H 40-30.

اثر چگالی جریان اعمالی در فرایند آندایزینگ

در شکل قسمت الف، ب و پ تصاویر SEM دو نمونه که هر سه مربوط به نمونه‌های خام (A) می‌باشند و در زمان یکسان ۳۰ دقیقه آندایز شده‌اند، نشان داده شده‌است. تفاوت این سه نمونه در چگالی جریان اعمالی به آن‌ها حین فرایند آندایزینگ می‌باشد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود لایه‌ی تشکیل شده روی نمونه‌های A 30-

30 و A 40-30 که تحت چگالی جریان 30 و 40 mA/cm^2 و 30 آندایز شده‌اند، مسطح، پیوسته و بدون تخلخل می‌باشند که این ویژگی‌ها می‌تواند نشان از خواص مقاومت به خوردگی خوب برای این لایه‌ها باشد. با مقایسه این نمونه‌ها با نمونه بعدی که تحت چگالی جریان 50 mA/cm^2 آندایز شده‌است، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش چگالی جریان سبب ایجاد تخلخل در لایه‌ی حاصل

شکل قسمت‌های ب، ث و ج تصاویر میکروسکوپی الکترونی ۳ نمونه از هریک از ۳ گروه نمونه را نشان می‌دهد که همگی آن‌ها تحت چگالی جریان و زمان مشابه آندایز شده‌اند. در مورد نمونه خام A 40-30 (تصویر ب)، لایه‌ای کاملاً پیوسته و مسطح مشاهده می‌شود. لایه‌ی تشکیل شده روی نمونه R 40-30 (نمونه نوردشده) که در تصویر ث قابل مشاهده است، دچار ترک‌های ریزی نسبت به تصویر قبل شده است که این عامل می‌تواند باعث افت اندکی در خواص خوردگی لایه‌ی حاصل شود. در تصویر ج، لایه‌ی حاصل از نمونه عملیات حرارتی شده دچار تخلخل بیشتری نسبت به نمونه‌های قبل شده است. نتایج آزمایش خوردگی که در قسمت‌های بعدی آورده شده است، نشان می‌دهند که هرچه لایه‌ی اکسیدی حاصل پیوستگی بیشتر و تخلخل کمتری داشته باشد، خواص خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهد.

آزمایش خوردگی

بررسی نمونه‌ها قبل از انجام فرایند آندایزینگ

در جدول ۴ نتیجه‌ی آزمایش خوردگی برای ۳ نمونه اصلی آندایز نشده ذکر شده است، همچنین نرخ خوردگی منیزیم خالص نیز برای مقایسه اندازه‌گیری و در جدول آورده شده است. طبق نتایج حاصل از آزمایش خوردگی، نمونه H بهترین نرخ خوردگی و نمونه‌ی A بدترین نرخ را دارا هستند. با این حال تمامی نرخ‌های به دست آمده از نرخ خوردگی مربوط به منیزیم خالص در شرایط مشابه، کمتر می‌باشد.

جدول ۴. نرخ خوردگی نمونه‌ها قبل از آندایز

شماره نمونه	سرعت خوردگی (mm/year)
A (خام)	۱/۰۰۹
R (نوردشده)	۰/۹۲۲
H (همگن شده)	۰/۷۹۶
منیزیم خالص	۲/۶۷۴

با توجه به پتانسیل الکتروشیمیایی و حد انحلال عناصر مختلف در آلیاژهای منیزیم، که در جدول ۵ و جدول ۶

شده است که در نتیجه افت خواص مقاومت به خوردگی این لایه را می‌توان پیش‌بینی نمود.

اثر زمان انجام فرایند آندایزینگ

برای بررسی اثر زمان انجام فرایند دو تصویر پ و ت شکل مقایسه می‌شوند. این دو نمونه هر دو از نمونه‌های خام (A) می‌باشند و تحت چگالی جریان 50 mA/cm^2 آندایز شده‌اند و تفاوت آن‌ها در زمان انجام فرایند می‌باشد. نمونه A 50-30 در زمان ۳۰ دقیقه و نمونه A 50-60 در زمان ۶۰ دقیقه آندایز شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان انجام فرایند، تخلخل‌های پرتعداد و کوچکی در سطح لایه ایجاد شده و سبب کاهش پیوستگی این لایه شده است. در پژوهشی، جونی [۲۳] به این نتیجه اشاره می‌کند که با افزایش میکرو تخلخل‌های پوشش آندایز شده، سطح موثر تماس و در نتیجه تمایل ماده خورنده به نفوذ در تخلخل‌ها و ترک‌ها افزایش می‌یابد که این امر سبب افزایش خوردگی فلز زیرلایه می‌شود.

در پژوهشی دیگر توسط سونگ [۲۴] به بررسی تاثیر زمان فرایند آندایزینگ بر کیفیت فیلم اکسیدی حاصل پرداخته شده و مشاهده شد که با افزایش زمان انجام فرایند، چندضلعی‌های تشکیل دهنده فیلم اکسیدی به سمت بزرگ‌تر شدن و تبدیل به یک چند ضلعی واحد پیش رفته ولی بر خلاف تصور، با افزایش فاصله مرزهای این چندضلعی‌ها محل‌های مناسب نفوذ یون‌های خورنده افزایش یافته و خوردگی افزایش می‌یابد. همچنین در تحقیق رحیمی و همکاران [۲۵]، تاثیر افزایش زمان انجام فرایند بر رفتار خوردگی آلیاژ AZ31 مورد بررسی قرار گرفته و نتایجی مطابق نتایج این پژوهش مشاهده شده است؛ یعنی با افزایش زمان کیفیت فیلم تشکیل شده افت کرده و خواص خوردگی تضعیف شده‌اند.

بررسی تأثیر عملیات انجام شده قبل از آندایزینگ روی

نمونه‌ها (عملیات حرارتی و نورد)

بهرتر این عناصر و کلسیم در دانه‌ها است که این اتفاق را می‌توان در شکل ۱.۳ با نازک شدن مرزدانه‌ها و همگن شدن ساختار در مقایسه تصاویر قبل و بعد از عملیات حرارتی به وضوح تشخیص داد. همچنین بهبود نرخ خوردگی نمونه R نسبت به A، می‌تواند مطابق تحقیق اونگ [۱۶] به علت بزرگ شدن اندازه دانه‌ها در فرایند نورد و کم شدن مرزدانه‌ها به عنوان مناطق پرانرژی و مستعد خوردگی، باشد. مشاهده می‌شود که کمترین نرخ خوردگی مربوط به نمونه H است.

در مطالعه‌ای توسط ولچک و همکاران [۲۸] بر روی اثر تشکیل عملیات حرارتی محلول سازی بر زیست تخریب پذیری آلیاژ Mg-Y-Ag، مشخص شد که با تشکیل محلول جامد، ریزساختار به صورت کاملاً همگن شکل گرفته و مقاومت خوردگی آلیاژ به میزان زیادی بهبود یافته است؛ در پژوهشی دیگر، شهری و همکاران [۲۹] مشاهده کردند که با افزایش زمان عملیات حرارتی محلول سازی (تا ۴۸ ساعت در دمای ۳۵۰°C)، نرخ خوردگی به کمترین میزان خود می‌رسد.

بررسی نمونه‌ها بعد از انجام فرایند آندایزینگ

نتایج آزمایش خوردگی در جدول ۶ برای ۱۸ نمونه‌ی آندایز شده قابل مشاهده می‌باشد. همچنین در شکل ۲ و شکل ۳ این نتایج به منظور درک و مقایسه بهتر به شکل نمودار به تفکیک زمان انجام آندایز در دو شکل آورده شده‌است. در ادامه به بررسی رفتار هر یک از آن‌ها به تفکیک نوع نمونه‌ها (عملیات پیش از آندایز انجام شده بر روی آنها) پرداخته می‌شود.

نشان داده شده‌است، می‌توان به این نکته اشاره کرد که عنصر لانتانیم بیشتر از حد انحلال خود در آلیاژ مورد بررسی در این پژوهش حضور دارد و این باعث رسوب این عنصر در ساختار می‌شود. همچنین با توجه به منفی‌تر بودن پتانسیل الکتروشیمیایی این عنصر و عنصر کلسیم نسبت به منیزیم که به معنی فعال‌تر بودن آن‌ها می‌باشد و با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری، می‌توان دلیل بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ همگن شده را به حل شدن و توزیع بهتر این عناصر و دیگر فازهای ثانویه در ریزساختار، ارتباط داد.

جدول ۵. پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد عناصر آلیاژی اصلی

استفاده شده در آلیاژ و مقایسه با منیزیم [۲۶]

عنصر	Mg	La	Ca	Ce	Zn
پتانسیل الکتروشیمیایی (V vs SHE)	-۲/۳۷۲	-۲/۳۷۹	-۲/۸۶۸	-۲/۳۳۶	-۰/۷۶۱

جدول ۶. حد حلالیت عناصر اصلی آلیاژی در منیزیم [۲۷]

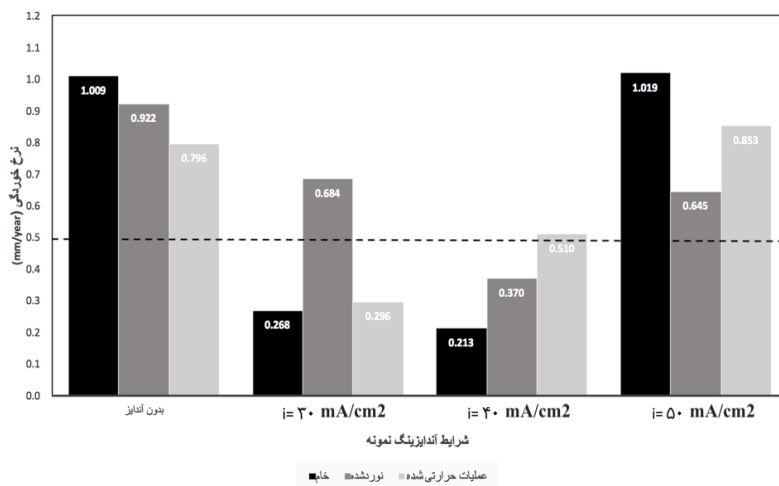
عنصر	حد انحلال (درصد وزنی)	عنصر	حد انحلال (درصد وزنی)
Zn	۶/۲	Ca	۱/۳۴
Al	۱۲/۷۰	Cd	۱۰۰
La	۰/۲۳	Ce	۰/۷۴

با توجه به این مورد و نرخ‌های آورده شده در جدول ۴، و با مطالعه‌ی دقیق تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی، می‌توان گفت که دلیل بهبود نرخ خوردگی آلیاژ همگن شده عدم تمرکز عناصر نادرخاکی در مرزدانه‌ها و توزیع

جدول ۶. نرخ خوردگی نمونه‌های آندایز شده

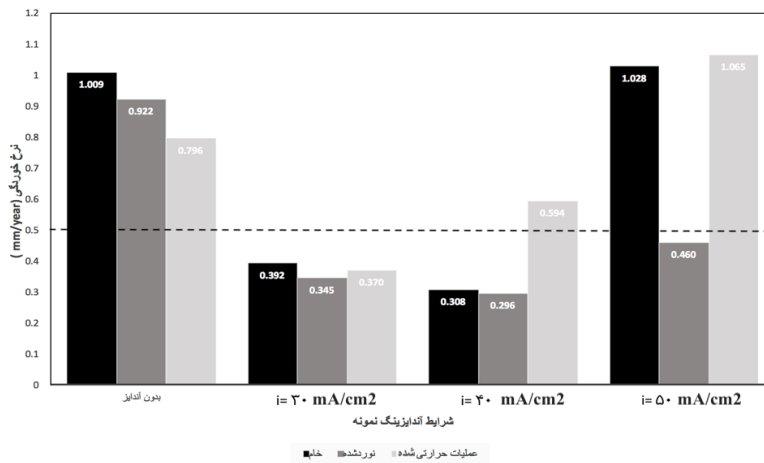
سرعت خوردگی (mm/year)	نمونه	سرعت خوردگی (mm/year)	نمونه	سرعت خوردگی (mm/year)	نمونه
۰/۲۹۶	H 30-30	۰/۶۸۴	R 30-30	۰/۲۶۸	A 30-30
۰/۵۱۰	H 40-30	۰/۳۷۰	R 40-30	۰/۲۱۳	A 40-30
۰/۸۵۳	H 50-30	۰/۶۴۵	R 50-30	۱/۰۱۹	A 50-30
۰/۳۷۰	H 30-60	۰/۳۴۵	R 30-60	۰/۳۹۲	A 30-60
۰/۵۹۴	H 40-60	۰/۲۹۶	R 40-60	۰/۳۰۸	A 40-60
۱/۰۶۵	H 50-60	۰/۴۶۰	R 50-60	۱/۰۲۸	A 50-60

۳۰ دقیقه



شکل ۲. نتایج آزمایش خوردگی (زمان آندایز: ۳۰ دقیقه).

۶۰ دقیقه



شکل ۳. نتایج آزمایش خوردگی (زمان آندایز: ۶۰ دقیقه)

نمونه‌های خام

همانطور که در نمودار شکل ۲ قابل مشاهده است برای نمونه‌های A 30-30 الی A 50-60 و مقایسه آن‌ها با قبل از انجام فرایند، به طور کلی فرایند آندایزینگ مثبت ارزیابی شده و باعث بهبود نرخ خوردگی نمونه‌ها شده است. مشاهده شد که با افزایش چگالی جریان از ۳۰ به ۴۰ mA/cm²، هم در زمان ۳۰ دقیقه و هم ۶۰ دقیقه، در نرخ خوردگی بهبود بیشتری حاصل می‌شود. اما در هر دو زمان، با افزایش بیشتر چگالی جریان تا ۵۰ mA/cm² نرخ خوردگی سریعاً افزایش یافته و از حالت قبل از آندایز نیز نرخ بالاتری مشاهده شده است. به نظر می‌رسد افزایش ناگهانی نرخ خوردگی در این مرحله ناشی از تخریب لایه‌ی اکسیدی اولیه تشکیل شده است که این تخریب منجر به ایجاد حفره در لایه‌ی اکسیدی شده و در نتیجه خوردگی حفره‌ای را موجب می‌شود که سبب افزایش نرخ خوردگی می‌شود. همچنین در مورد تأثیر زمان نیز می‌توان مشاهده کرد که برای این گروه از نمونه‌ها افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه سبب افزایش اندکی در نرخ‌های گزارش شده، شده است. لذا شرایط بهینه برای این گروه از نمونه‌ها، زمان ۳۰ دقیقه و چگالی جریان ۴۰ mA/cm²، می‌باشد.

نمونه‌های نورد شده

برای نمونه‌های R 30-30 تا R 50-60، مانند نمونه‌های خام، با افزایش چگالی جریان از ۳۰ تا ۴۰ mA/cm² در هر دو زمان، بهبود بیشتری در نرخ خوردگی حاصل شده است و با افزایش بیش‌تر جریان تا ۵۰ mA/cm²، مقداری افزایش در نرخ‌های گزارش شده مشاهده شده است. در مورد تأثیر زمان نیز مشاهده می‌شود که با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه برای یک جریان ثابت در این گروه از نمونه‌ها، نرخ خوردگی اندکی کاهش یافته است. لذا شرایط بهینه برای این گروه، زمان ۶۰ دقیقه و جریان ۴۰ mA/cm² است.

نمونه‌های همگن شده

در این گروه از نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که با افزایش جریان از ۳۰ به ۴۰ و به ۵۰ mA/cm²، نرخ خوردگی مرتب افزایش می‌یابد، در چگالی جریان ۳۰ mA/cm² و زمان‌های ۳۰ و ۶۰ دقیقه، نسبت به قبل از فرایند کاهش چشمگیر تقریباً ۶۰ و ۵۰ درصدی مشاهده شده است اما در جریان ۵۰ mA/cm² در هر دو زمان نرخ خوردگی مشاهده شده از قبل از انجام فرایند نیز بیشتر است که نشان‌دهنده‌ی تخریب لایه‌ی تشکیل شده است. همچنین در مورد تأثیر زمان برای این گروه از آلیاژها مشاهده شده که افزایش زمان تأثیر منفی بر نرخ خوردگی داشته و با افزایش زمان از ۳۰ به ۶۰ دقیقه در یک جریان ثابت، نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. شرایط بهینه برای این گروه از نمونه‌ها، شرایط نمونه شماره H30-30 است. در شکل ۲ و شکل ۳ خطی برای نرخ خوردگی ۰/۵ میلی‌متر بر سال در نمودارها رسم شده است که این خط نشان دهنده‌ی حد بالایی نرخ خوردگی مجاز برای آلیاژهای منیزیم در محیط شبیه‌سازی شده‌ی بدن می‌باشد [۲۷]. با مشاهده این نمودار و بررسی کلیه نمونه‌های آندایز شده و مقایسه آن‌ها با قبل از انجام فرایند آندایز، مشاهده می‌شود که شرایط بهینه آندایزینگ برای تمام نمونه‌ها، زمان ۶۰ دقیقه و چگالی جریان ۳۰ mA/cm² می‌باشد. در این شرایط، هر ۳ نمونه‌ی مورد آزمایش زیر خط مورد نظر قرار گرفته‌اند. بهترین نمونه نیز در بین تمامی ۲۱ نمونه، نمونه خامی است که در شرایط زمانی ۳۰ دقیقه و چگالی جریان ۴۰ mA/cm² آندایز شده است و نرخ خوردگی آن ۰/۲۱۳ mm/year می‌باشد. شکل تصویر این نمونه را قبل و بعد از آزمایش خوردگی نشان می‌دهد.

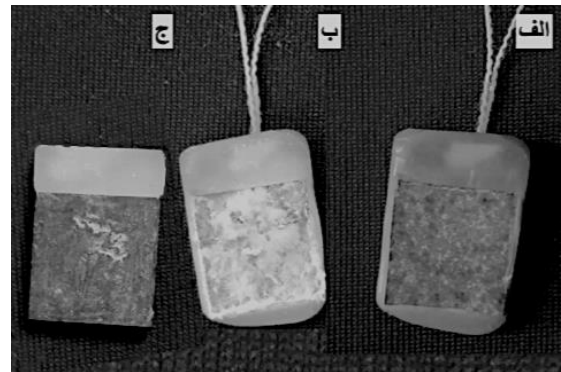
بیشتر از 30 mA/cm^2 ، خواص خوردگی نمونه دچار ضعف می شود.

۳- در مورد تأثیر زمان نیز مانند حالت قبل، هر گروه جداگانه بررسی شده است. برای نمونه های خام و همگن شده، با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه، خواص خوردگی تضعیف شده است و در مورد نمونه خام به طور مشخص، با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه لایه ی اکسیدی دچار تخلخل بیشتری نسبت به قبل شده است. برای نمونه های نورد شده، تأثیر برخلاف نمونه های قبلی مشاهده شده است.

۴- با توجه به نرخ خوردگی لازم برای آلیاژهای منیزیم در محیط شبیه سازی شده ی بدن، شرایط بهینه آندایزینگ برای این آلیاژ، زمان ۶۰ دقیقه و چگالی جریان 30 mA/cm^2 است که در این شرایط نرخ خوردگی هر ۳ نمونه کمتر از نرخ مورد نظر می باشد. همچنین بهترین نرخ خوردگی در بین ۲۱ نمونه، در نمونه شماره A 40-30، با شرایط زمان ۳۰ دقیقه و چگالی جریان 40 mA/cm^2 ، مشاهده شده است.

مراجع

1. Kumta, Prashant N., et al. *Degradable magnesium-based implant devices for bone fixation*, U.S. Patent Application No. 15/750, 219.
2. Xin, Y., Tao Hu, and P. K. Chu. *In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review*, Acta biomaterialia, 7.4 (2011) 1452-1459.
3. Gu, Xue-Nan, and Yu-Feng Zheng. *A review on magnesium alloys as biodegradable materials*, Frontiers of Materials Science in China, 4.2 (2010) 111-115.
4. Staiger, Mark P., et al., *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review*, Biomaterials, 27.9 (2006): 1728-1734.
5. Harandi, Shervin Eslami, et al. *Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy*, Materials Research, 16.1 (2013): 11-18.



شکل ۶. نمونه A 40-30 (الف) آندایز شده، (ب) بعد از خوردگی و به همراه محصولات خوردگی، (ج) پس از جدا شدن محصولات خوردگی.

همانطور که در شکل مشاهده می شود، فقط در مرکز نمونه چند حفره کوچک ایجاد شده است که به نسبت بقیه نمونه ها از نظر ظاهری نیز دچار تخریب کمتری شده است.

نتیجه گیری

با بررسی و مقایسه نتایج حاصل از آزمایش خوردگی و همچنین تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی، نتایج زیر را می توان استنباط کرد.

۱- قبل از انجام فرایند آندایزینگ، مشاهده شده است که فرایند نورد به اندازه تقریباً ۱۰٪ نرخ خوردگی را کاهش می دهد، عملیات حرارتی همگن سازی نیز تأثیر بیشتری بر کاهش نرخ خوردگی آلیاژ داشته است و کاهش تقریباً ۲۵٪ در نرخ خوردگی را به همراه داشته است و نمونه عملیات حرارتی شده کمترین نرخ خوردگی را در بین نمونه های آندایز نشده دارا است.

۲- در مورد تأثیر چگالی جریان اعمالی در مرحله آندایزینگ، هر گروه از نمونه ها جداگانه بررسی شده اند. برای نمونه های خام و نمونه های نورد شده، مشاهده شده است که با افزایش جریان از ۳۰ به 40 mA/cm^2 بهبود در خواص خوردگی مشاهده شده است، اما با افزایش بیشتر چگالی جریان به 50 mA/cm^2 ، در مورد نمونه خام لایه ی اکسیدی پیوستگی خود را از دست داده و متخلخل شده و نرخ خوردگی افزایش می یابد. برای نمونه های همگن شده مشاهده شده است که با افزایش چگالی جریان به مقادیر

Advanced engineering materials, 5.12 (2003): 837-858.

21. Standard, A. S. T. M., *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*, American Society for Testing and Materials, G31-72 (2004).

22. Lei, T., et al., *Enhanced corrosion protection of MgO coatings on magnesium alloy deposited by an anodic electrodeposition process*, Corrosion Science, 52(10)(2010) p. 3504-3508.

23. Joni, M. S., & Fattah-alhosseini, A., *Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 661(2016)237-244.

24. Song, G. L., & Shi, Z. *Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys*, Corrosion Science, 85(2014) 126-140.

۲۵. رحیمی، محمدرضا؛ روح اله مهدی نوازاقدم؛ محمود حیدرزاده سهی؛ علی حسین رضایان قبه باشی و مریم اطلاعاتی، بررسی تاثیر زمان فرآیند آنودایزینگ بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 در محیط شبیه ساز بدن، هفتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دوازدهمین همایش ملی مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن ریخته گری ایران، تهران، سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران-انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، (۱۳۹۷).

26. Vanysek, Petr. *Electrochemical series*, CRC handbook of chemistry and physics 8 (2000).

27. Chen, Yongjun, et al, "*Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants*, Acta biomaterialia 10.11 (2014) 4561-4573.

28. Vlček, Marián, et al, *Microhardness and in vitro corrosion of heat-treated Mg–Y–Ag biodegradable alloy*, Materials 10.1 (2017) 55.

29. Shahri, Seyed Morteza Ghaffari, et al. *Effect of solution treatment on corrosion characteristics of biodegradable Mg–6Zn alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25.5 (2015) 1490-1499.

6. Xin, Yunchang, et al. *Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids*, Journal of Materials Research 22.7 (2007) 2004-2011.

7. Witte, Frank, et al. *In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*, Biomaterials, 26.17 (2005): 3557-3563.

8. Witte, Frank, et al. *In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys*, Biomaterials, 27.7 (2006) 1013-1018.

9. Witte, Frank, et al., *Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites*, Biomaterials, 28.13 (2007) 2163-2174.

10. Witte, Frank, et al., *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*, Current opinion in solid state and materials science, 12.5-6 (2008) 63-72.

11. Sigel H. *Metal Ions in Biological System*. New York: Marcel Dekker Inc, (1986).

12. Seiler H G, Sigel H. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. New York: Marcel Dekker Inc, (1988).

13. Wu, C. S., et al., *Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions*, Applied Surface Science 253.8 (2007) 3893-3898.

14. Kainer, K. U., ed, *Magnesium alloys and technology*. John Wiley & Sons, (2003).

15. Mizutani, Y., et al., *Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions*, Surface and Coatings Technology, 169 (2003) 143-146.

16. Aung, Naing Naing, and Wei Zhou, *Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy*, Corrosion Science, 52.2 (2010) 589-594.

17. Yin, D. L., et al, *Warm deformation behavior of hot-rolled AZ31 Mg alloy*, Materials Science and Engineering: A392.1-2 (2005) 320-325.

18. Wu, Chao-yun, and Jin Zhang, *State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21.4 (2011) 892-902.

19. Shi, Zhiming, Ming Liu, and Andrej Atrens. *Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation*, Corrosion science, 52.2 (2010) 579-588.

20. Song, Guangling, and Andrej Atrens. *Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance*,